

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-296783

(P2002-296783A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

2 H 0 2 5

C 0 8 F 220/18

C 0 8 F 220/18

4 J 0 0 2

220/28

220/28

4 J 1 0 0

222/04

222/04

232/04

232/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-104302(P2001-104302)

(22) 出願日 平成13年4月3日 (2001. 4. 3)

(31) 優先権主張番号 特願2000-101868(P2000-101868)

(32) 優先日 平成12年4月4日 (2000. 4. 4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-133328(P2000-133328)

(32) 優先日 平成12年5月2日 (2000. 5. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-209505(P2000-209505)

(32) 優先日 平成12年7月11日 (2000. 7. 11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 山田 愛理

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

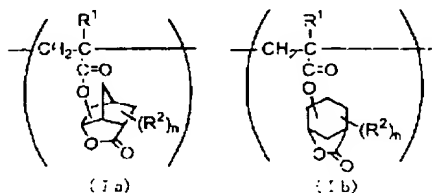
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

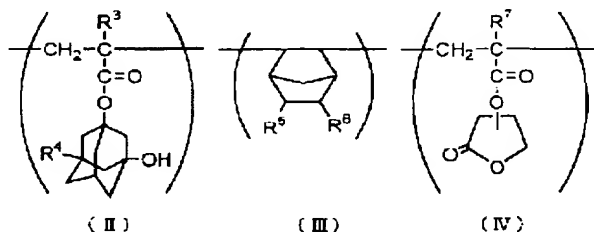
【課題】 樹脂成分と酸発生剤を含有し、A r F や K r F などのエキシマレーザリングラフィに適した化学増幅型ポジ型レジスト組成物であって、解像度、プロフェイル、感度、ドライエッチング耐性、接着性等の性能バランスに優れた組成物。

【解決手段】 下記の (A)、(B)、(C) の重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。(A) 下式 (I a) および (I b) で示される重合単位から選ばれた少なくとも1種の重合単位、



(B) 下式 (II) で示される重合単位、下式 (III) で示される重合単位と無水マレイン酸又は無水イタコン酸

から導かれる重合単位からなる重合単位、及び下式 (I V) で示される重合単位、から選択される少なくとも1種の重合単位、



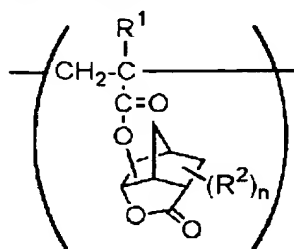
(C) 酸の作用により1部の基が開裂してアルカリ可溶となる重合単位

1

2

## 【特許請求の範囲】

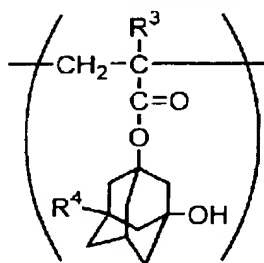
【請求項1】下記の(A)、(B)及び(C)の重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する\*



(I a)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに独立に水素又はメチルを表し、nは1～3の数を表す。)

(B) 下式(II)で示される重合単位、下式(III)で示される重合単位と無水マレイン酸及び無水イタコン酸※



(II)

(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は互いに独立に水素又はメチルを表し、R<sup>5</sup>は水素又は水酸基を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は互いに独立に、水素、炭素数1～3のアルキル、炭素数1～3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOR<sup>7</sup>(R<sup>7</sup>はアルコール残基である)を表すか、又はR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成する。)

(C) 酸の作用により一部の基が開裂してアルカリ可溶となる重合単位

【請求項2】(C)の酸の作用により一部の基が開裂してアルカリ可溶となる重合単位が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルから導かれる重合単位である請求項1記載の組成物。

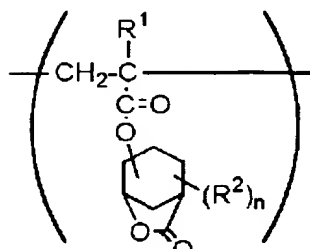
【請求項3】(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルから導かれる重合単位が(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルから導かれる重合単位である請求項2記載の組成物

【請求項4】樹脂が、(A)の重合単位へ導くためのモノマーを5～50モル%、(B)の重合単位へ導くためのモノマーを10～80モル%、(C)の重合単位へ導くためのモノマーを10～80モル%含有するモノマー混合物の共重合によって得られる請求項1～3のいずれかに記載の組成物

【請求項5】さらに、アミン類をクエンチヤーとして含有する請求項1～4のいずれかに記載の組成物

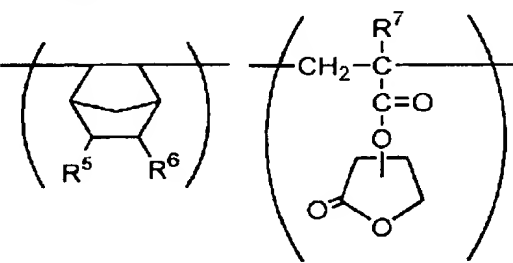
\*ことを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

(A) 下式(Ia)および(Ib)で示される重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、



(I b)

※から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物から導かれる重合単位からなる重合単位、及び下式(IV)で示される重合単位、から選択される少なくとも1種の重合単位、



(IV)

(III)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー(Rayleigh)の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。

【0003】ArFエキシマレーザー露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いため、ArFエキシマレーザー光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

30

40

50

【0004】ArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるために芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような樹脂としてこれまでに、D. C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, 387-398 (1996) に記載されるような各種の樹脂が知られている。またArFエキシマレーザー露光用レジストの樹脂として、脂環式オレフィンの重合単位と不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位からなる相互共重合体(T. I. Wallow et al., Proc. SPIE, Vol. 2724, pp. 355-364 (1996))、脂環式ラクトン構造単位を有する重合体(特開2000-26446号公報)等を用いることも知られている。しかしながら、従来公知の樹脂では、レジストとして要求される解像度、プロファイル、感度、ドライエッチング耐性、接着性等の性能バランスが十分ではなく、この点の改善が望まれていた。

【0005】本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリングラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、解像度、プロファイル、感度、ドライエッチング耐性、接着性等の性能バランスに優れた組成物を提供することにある。

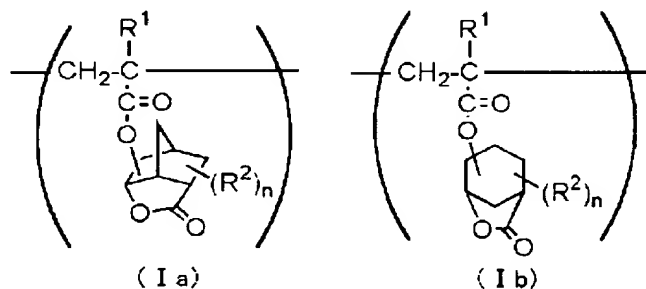
【0006】本発明者らは先に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を構成する樹脂における重合単位の一部として、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチ\*

\*ル、不飽和ジカルボン酸無水物及び脂環式オレフィン等の重合単位を含む樹脂、或いは(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ1-アダマンチル等の重合単位を含む樹脂を用いることにより、基板への接着性が改良されることを見出し、これを提案している(特開平11-305444号公報、特願平11-238542号)。その後さらに研究を重ねた結果、脂環式ラクトン、不飽和ジカルボン酸無水物及び脂環式オレフィン等の重合単位を含む樹脂、或いは脂環式ラクトン及び(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ1-アダマンチル等の重合単位を含む樹脂、或いは脂環式ラクトン及び $\alpha$ -( $\beta$ )-(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン等の重合単位を含む樹脂を使用することにより、解像度、プロファイル、感度、ドライエッチング耐性、接着性等の性能バランスに優れたレジスト組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0007】

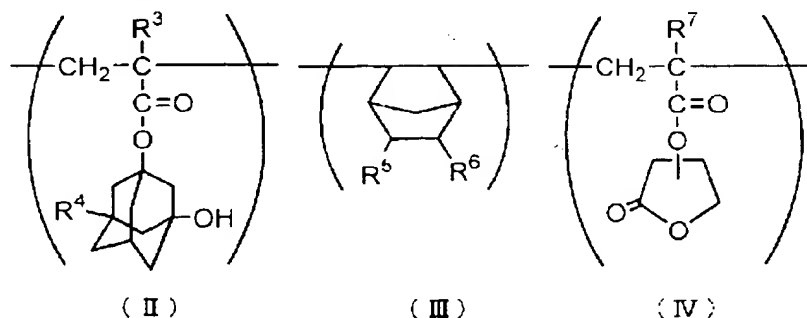
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記の(A)、(B)及び(C)の重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

(A) 下式(Ia)および(Ib)で示される重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は互いに独立に水素又はメチルを表し、 $n$ は1~3の数を表す。)

(B) 下式(II)で示される重合単位、下式(III)で示される重合単位と無水マレイン酸及び無水イタコン酸※



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素又はメチルを表し、 $R^5$ は水素又は水酸基を表す。 $R^6$ 及び $R^7$ は互いに独立に、水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアル

※から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位からなる重合単位、及び下式(IV)で示される重合単位、から選択される少なくとも1種の重合単位、

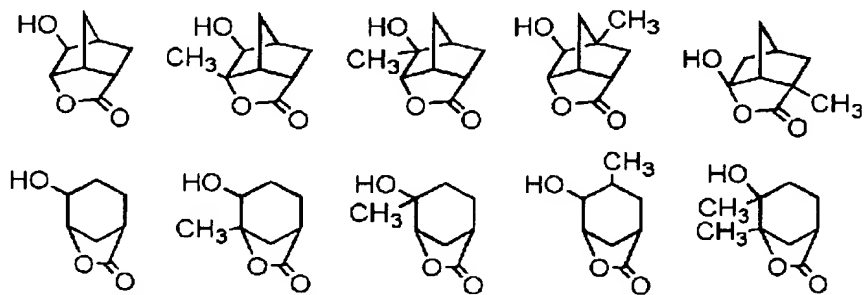
1-キリ、2-キリ、3-キリ、シクロブチル基、 $-\text{COOR}^9$ 、 $-\text{R}^9$ はアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、又は $\text{R}^9$ と $\text{R}^9$ が同一基になって、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{O})_2$ で示されるウレタン

酸無水物残基を形成する。)

(C) 酸の作用により一部の基が開裂してアルカリ可溶となる重合単位

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のレジスト組成物は、その樹脂成分として、上記(A)、(B)及び(C)の重合単位を含む樹脂を含有することを特徴とするものであ \*



これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)。

【0010】また(B)の重合単位における式(II)で示される重合単位に導くためのモノマーとして、具体的

には例えば、次のような化合物を挙げることができる。  
【0011】アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルなど。これらは、例えば対応するヒドロキシアダマンタンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば、特開昭63-33350号公報)。

【0012】(B)の重合単位における式(III)中の $R^5$ 及び $R^6$ は互いに独立に、水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基 $-COOR^7$ ( $R^7$ はアルコール残基である)を表すか、又は $R^5$ と $R^6$ が一緒になって、 $-C(=O)OC(=O)-$ で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。 $R^5$ 及び/又は $R^6$ がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシアセチルなどが挙げられる。 $R^7$ に相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~8程度のアルキル、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。そこで、 $R^5$ 及び/又は $R^6$ が $-COOR^7$ で示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、1,1,1-トリメチルエトキシカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1,1,1-トリメチルエトキシカルボニル、1-ヒドロ

する。ここで、(A)の重合単位における式(Ia)、

(Ib)で示される重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。

【0009】

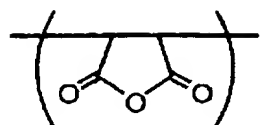
1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0013】また式(III)で示される脂環式オレフィンの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

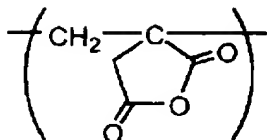
【0014】2-ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸- $\alpha$ -ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物など

【0015】(B)の重合単位における不飽和ジカルボン酸無水物から導かれる重合単位は、無水マレイン酸から導かれる重合単位及び無水イタコン酸から導かれる重合単位から選ばれ、それぞれ下式(V)及び下式(VI)で示すことができる

【0016】



(V)



(VI)

【0017】また(B)の重合単位における式(IV)で示される重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0018】 $\alpha$ -アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンなど。これらは、例えば対応する $\alpha$ ( $\beta$ )-ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る。

【0019】また(C)の重合単位における酸の作用により一部の基が開裂してアルカリ可溶となる重合単位は、それ自体ではアルカリに不溶ないし難溶であるレジスト樹脂を、酸の作用によりアルカリ可溶性にせしめる構造単位である。ここで酸の作用により解裂する基として、具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、tert-ブチルエステルに代表される炭素数1~6程度のアシルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、イソボルニルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くためのモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのようなアクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでもよく、さらには、Iwasa et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, pp. 447-456 (1996)に記載されるような、脂環式カルボン酸エステルの脂環式基がアクリル酸又はメタクリル酸とエステルを形成したものでもよい。

【0020】このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として例えば2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル

ルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを使用すると解像度が優れるので好ましい。このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-nブチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの中では、特に(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。もちろん必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

【0021】本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や任意に含まれる他の重合単位の種類などによっても変動するが、樹脂が、(A)の重合単位へ導くためのモノマーを5~50モル%の範囲で、

(B)の重合単位へ導くためのモノマーを10~80モル%の範囲で、(C)の構造単位へ導くためのモノマーを10~80モル%の範囲で用い、必要により他のモノマーを組み合わせる共重合させるのが好ましい。(B)の重合単位における式(III)の単位へ導くための脂環式オレフィンと無水マレイン酸及び無水イタコン酸から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物との共重合部分は通常、交互共重合体になる。(A)の重合単位における式(Ia)、(Ib)で示される重合単位、並びに(B)の重合単位における式(II)で示される重合単位、式(III)で示される重合単位と無水マレイン酸及び無水イタコン酸から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物単位からなる重合単位、及び(IV)で示される重合単位から選択される少なくとも1種の重合単位の合計量は、他のモノマーを併用する場合であっても、モノマー全体の中で少なくとも20モル%、好ましくは30モル%以上を占めるようにして共重合を行うのが有利である。なお、式(III)で示される重合単位の中には、それ自身が酸の作用により一部の基が開裂してアルカリ可溶となる構造単位である場合もあり、この場合は、それ自身が酸の作用により一部の基が開裂してアルカリ可溶となる構造単位へ導くモノマー量は、この量を加味することになる。

【0022】この共重合は常法に従って行うことができる。例えば、所要の各モノマーを有機溶媒に溶解し、

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルやジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物などの重合開始剤の存在下で重合反応を行うことにより、本発明で特定する共重合樹脂を得ることができる。反応終了後は、再沈殿などの方法により精製するのが有利である。

【0023】レジスト組成物を構成するもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作  
用させることにより、その物質が分解して酸を発生する  
ものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用  
して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解  
裂させることになる。このような酸発生剤には、例え  
ば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン  
化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的  
には、次のような化合物を挙げることができる。

【0024】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメ  
タンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨ  
ードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキ  
シフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタン  
スルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨ  
ードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-  
ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフ  
ェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウ  
ム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-  
ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンス  
ルホネート、

【0025】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオ  
ロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフ  
ルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム ト  
リフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニル  
ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネ  
ート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ト  
リフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニル  
スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-  
トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタン  
スルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム パ  
ーフルオロオクタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチ  
ルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタ  
ンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニル  
スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-  
フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサ  
フルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフ  
ェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフル  
オロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)  
チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、1-  
ヒドロキシ-1-ナフトイルメチルスルホニウム、ヘキ  
サフルオロアンチモネート、1-ヒドロキシ-1-ナフ  
チルジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスル  
ホネート、

ネート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキ  
シル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネ  
ート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシ  
ル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、  
シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)ス  
ルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

【0026】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメ  
チル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス  
(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-  
フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3,  
5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-  
ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジ  
ン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(ト  
リクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-  
メトキシ-1-ナフトイル)-4, 6-ビス(トリクロ  
ロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ  
[d][1, 3]ジオキソラン-5-イル)-4, 6-  
ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
2-(4-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリク  
ロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3,  
4, 5-トリメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリ  
クロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3,  
4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロ  
ロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジ  
メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチ  
ル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシ  
チリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3,  
5-トリアジン、2-(4-ブトキシチリル)-4,  
6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジ  
ン、2-(4-ペンチルオキシチリル)-4, 6-ビ  
ス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

【0027】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル  
ジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタ  
ン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタ  
ン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス  
(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタ  
ン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタ  
ン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、  
(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0028】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p  
-トリルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレー  
ト)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニル  
エチル p-トリルエンスルホネート(通称α-メチロ  
ーベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリ  
イル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロバ  
ンジン p-トリルエンスルホネート、2-ニトロバン  
ジン p-トリルエンスルホネート、4-ニトロバン  
ジン p-トリルエンスルホネート、

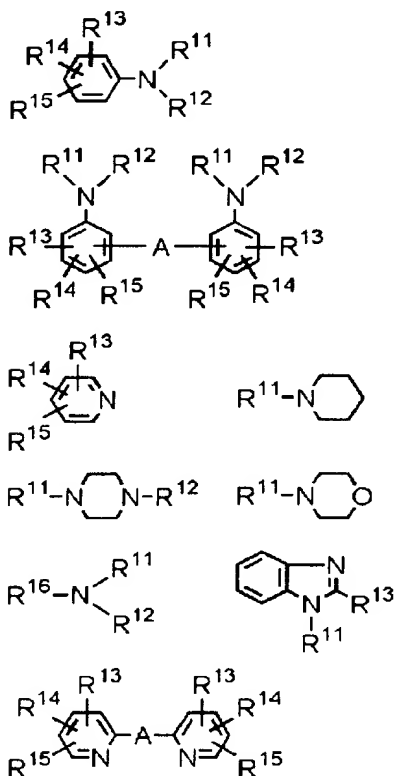
【0029】N-(2-フェニルメチル)スルホニル  
シマイト、N-(トリフルオロメチルスルホニル)オキ

11

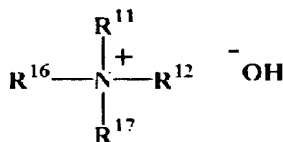
シ) スクシンイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) -5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフタルイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ) ナフタルイミドなど。

【0030】また、一般に化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、このような塩基性化合物を配合するのが好ましい。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0031】



【0032】



【0033】式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シ

12

クロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。R<sup>16</sup>は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。Aは、アルキレン、カルボニル、イミ

ノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。また、R<sup>11</sup>～R<sup>17</sup>において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【0034】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80～99.9重量%、そして酸発生剤を0.1～20重量%の範囲で含有するのが好ましい。クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、0.001～1重量%の範囲、さらには0.01重量%以上、また0.3重量%以下の割合で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0035】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後、に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルロン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることもできる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせ用いることができる。

【0036】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜



には、パターンニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

#### 【0037】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、使用量を表す部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

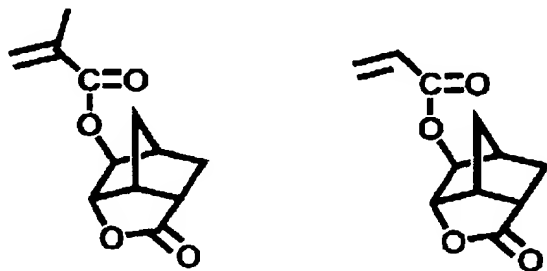
#### 【0038】モノマー合成例1(アクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの合成)

2-メチル-2-アダマンタノール166g、トリエチルアミン303g及びメチルイソブチルケトン500gを60℃で攪拌し、そこにアクリル酸クロリド136gを滴下した。滴下終了後さらに6時間攪拌を続け、次に抽出し、蒸留することにより、アクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを収率92%で得た。

#### 【0039】モノマー合成例2(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの合成)

2-エチル-2-アダマンタノール180g、トリエチルアミン303g及びメチルイソブチルケトン500gを90℃で攪拌し、そこにメタクリル酸クロリド157gを滴下した。滴下終了後さらに72時間攪拌を続け、次に抽出し、蒸留することにより、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを収率60%で得た。

【0040】下記構造のモノマーを各々5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン、5-アクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンと呼ぶことにする。



#### 【0041】樹脂合成例1

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル/5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン共重合体(樹脂A1)の合成)メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン

ンカルボラクトンをモル比2:1:1(11.2g:5.3g:5.0g)を仕込み、1、4-ジオキササン50gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの2モル%加えた後、85℃に昇温して5時間攪拌を続けた。その後、反応マスを大量のヘプタンに注ぎ結晶化する操作を3回繰り返し、樹脂を精製したところ分子量9300の共重合体6.3g(収率29%)を得た。これを樹脂A1とする。

#### 【0042】樹脂合成例2

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/5-アクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン/2-ノルボルネン/無水マレイン酸共重合体(樹脂A2)の合成)メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、5-アクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン、2-ノルボルネン、無水マレイン酸をモル比2:2:3:3(2.48g:2.08g:1.41g:1.47g)を仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの3モル%加えた後、窒素雰囲気下で70℃に昇温して15時間攪拌を続けた。その後、反応マスを大量のメタノールに注ぎ結晶化する操作を3回繰り返し、樹脂を精製したところ分子量が約9230、分散が1.98の共重合体を5.51g(収率74.8%)得た。これを樹脂A2とする。

#### 【0043】樹脂合成例3

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/5-メタクリロイルオキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン/ $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン共重合体(樹脂A3)の合成)メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、5-メタクリロイルオキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンおよび $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを2:1:1のモル比(11.1g:5.0g:3.8g)で混合し、1、4-ジオキササン50gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.30gを加え、85℃に昇温し、5時間攪拌を続けた。その後、大量のn-ヘプタンに注ぎこむことで晶析する操作を3回繰り返すことで精製したところ分子量9100、分散1.72の共重合体を得た。これを樹脂A3とする。

#### 【0044】樹脂合成例4

(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/5-メタクリロイルオキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン/ $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン共重合体(樹脂A4)の合成)メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-メタクリロイルオキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンおよび $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを2:1:1のモル比(10.5g:5.0g:3.8g)で混合し、1、4-ジオキササン50gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.30gを加え、85℃に昇温し、5時間

攪拌を続けた。その後、大量のn-ヘプタンに注ぎこむことで晶析する操作を3回繰り返すことで精製したところ分子量13600、分散2.01の共重合体を得た。これを樹脂A 4とする。

#### 【0045】樹脂合成例5

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン/ $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン共重合体(樹脂A 5)の合成) メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトンおよび $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを2:1:1のモル比

(11.2 g:5.0 g:3.8 g)で混合し、1.4-ジオキサン50gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.30gを加え、85℃に昇温し、5時間攪拌を続けた。その後、大量のn-ヘプタンに注ぎこむことで晶析する操作を3回繰り返すことで精製したところ分子量10000、分散1.72の共重合体を得た。これを樹脂A 5とする。

#### 【0046】樹脂合成例6

(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン/ $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン共重合体(樹脂A 6)の合成) メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトンおよび $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを2:1:1のモル比

(10.5 g:5.0 g:3.8 g)で混合し、1.4-ジオキサン50gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.30gを加え、85℃に昇温し、5時間攪拌を続けた。その後、大量のn-ヘプタンに注ぎこむことで晶析する操作を3回繰り返すことで精製したところ分子量13000、分散2.00の共重合体を得た。これを樹脂A 6とする。

#### 【0047】樹脂合成例7

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル/ $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン共重合体(樹脂A X)の合成) メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを2:1:1のモル比(20.0 g:8.9 g:6.8 g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃に昇温して約5時間攪拌した。反応マスを冷却した後、大量のn-ヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約8000の共重合体を取

得た。これを樹脂A Xとする。

#### 【0048】樹脂合成例8

(アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/ノルボルネン/無水マレイン酸共重合体(樹脂A Y)の合成) アクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを58.2 g、ノルボルネンを18.8 g、無水マレイン酸を19.6 g仕込み(モル比 4:3:3)、全モノマーの2重量倍のテトラヒドロフランを加えた後、窒素雰囲気中で65℃に昇温した。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%添加し、65℃で約20時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を3回行い、分子量が約4710、分散が1.49の共重合体を61.9 g(収率64.1%)得た。これを樹脂A Yとする。

#### 【0049】樹脂合成例9

(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/5-アクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン共重合体(樹脂A Zの合成)) メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-アクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトンをモル比1:1(3.51g:3.12 g)を仕込み、全モノマーの3重量倍のテトラヒドロフランを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの3モル%加えた後、窒素雰囲気中で67℃に昇温して5時間攪拌を続けた。その後、反応マスを大量のメタノールに注ぎ結晶化する操作を3回繰り返す、樹脂を精製したところ、分子量が約16400、分散が2.04の共重合体を5.25g(収率79.2%)得た。これを樹脂A Zとする。

#### 【0050】樹脂合成例10

(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン(樹脂A Qの合成)) メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを5:2.5:2.5のモル比(20.0 g:10.1 g:7.8 g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のn-ヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約14,500の共重合体を得た。これを樹脂A Qとする。

#### 【0051】樹脂合成例11

(アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル/5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン/ $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン(樹脂A 7の合成)) アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトンおよび $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを2:1:1のモル比(15.0g:6.8g:5.2g)で混合し、メチルイソブチル

ルケトン70gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.50gを加え、85℃に昇温し、5時間攪拌を続けた。その後、大量のn-ヘプタンに注ぎこむことで晶析する操作を3回繰り返すことで精製したところ分子量14700、分散1.78の共重合体を得た。これを樹脂A7とする。

#### 【0052】樹脂合成例12

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル/5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン/α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン(樹脂A8の合成))メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンおよびα-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンを2:0.5:0.5:1のモル比(20g:4.7g:4.5g:6.9g)で混合し、1.4-ジオキサン80gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.50gを加え、85℃に昇温し、5時間攪拌を続けた。その後、大量のn-ヘプタンに注ぎこむことで晶析する操作を3回繰り返すことで精製したところ分子量13700、分散1.71の共重合体を得た。これを樹脂A8とする。

#### 【0053】樹脂合成例13

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン/ノルボルネン/無水マレイン酸共重合体(樹脂A9の合成))メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを29.8g、5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンを26.7g、ノルボルネンを7.5g、無水マレイン酸を7.8g仕込み(モル比3:3:2:2)、全モノマーの2.6重量倍のメチルイソブチルケトンを加えた後、窒素雰囲気で80℃に昇温した。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%添加し、80℃で約15時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を3回行って、分子量が約9000、分散が1.96の共重合体を45.0g(収率62.7%)得た。これを樹脂A9とする。

#### 【0054】樹脂合成例14

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル/5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン/ノルボルネン/無水マレイン酸共重合体(樹脂A10の合成))メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを37.3g、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルを16.7g、5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンを16.7g、ノルボルネンを3.5g、無水マレイン酸を3.7g仕込み(モル比1:2:2:1:1)、全モノマーの2.6重量倍のメチルイソブチルケトンを加えた後、窒素雰囲気で80℃に昇温した。そこに、開始剤

としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%添加し、80℃で約15時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を3回行って、分子量が約18700、分散が2.37の共重合体を60.1g(収率77.3%)得た。これを樹脂A10とする。

#### 【0055】樹脂合成例15

(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル/5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン共重合体(樹脂A11)の合成)メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルおよび5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンをモル比2:1:1(20.0g:9.5g:9.5g)で混合し、そこにメチルイソブチルケトン全モノマーの2.5重量倍加え、溶液とした。更に開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの3モル%加えた。その後、85℃に昇温し、5時間攪拌した。反応マスを冷却後、大量のメタノールで沈殿させる作業を3回行い精製したところ、平均分子量約12200の共重合体を得た。これを樹脂A11とする。

#### 【0056】樹脂合成例16

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル/5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン共重合体(樹脂A12)の合成)メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、5-メタクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンをモル比2:1:1(20.0g:8.9g:8.9g)で混合し、そこにメチルイソブチルケトン全モノマーの2.0重量倍加え、溶液とした。更に開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの3モル%加えた。その後、85℃に昇温し、5時間攪拌した。反応マスを冷却後、大量のメタノールで沈殿させる作業を3回行い精製したところ、平均分子量約12300の下記の共重合体を得た。これを樹脂A12とする。

#### 【0057】樹脂合成例17

(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル/5-アクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトン共重合体(樹脂A13)の合成)メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、5-アクリロイロキシ-2、6-ノルボルナンカルボラクトンをモル比2:1:1(20.0g:9.5g:8.9g)で混合し、そこに1.4-ジオキサンを全モノマーの2.5重量倍加え、溶液とした。更に開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの3モル%加えた。その後、85℃に昇温し、5時間攪拌し

た。反応マスを冷却後、大量のメタノールで沈澱させる作業を3回行い精製したところ、平均分子量約8100の下記の共重合体を得た。これを樹脂A13とする。

【0058】次に、以上の樹脂合成例で得られた各樹脂のほか、以下に示す酸発生剤及びクエンチャーを用いてレジスト組成物を調製し、評価した例を掲げる。

【0059】＜酸発生剤＞

B1：p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

B2：p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロメタンスルホネート

＜クエンチャー＞

C1：2，6-ジイソプロピルアニリン、

【0060】実施例1～8及び比較例1～4

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。なお、実施例2では、酸発生剤及びクエンチャーをそれぞれ2種類ずつ併用した。

【0061】

樹脂（種類は表1記載） 10部

酸発生剤（種類及び量は表1記載）

クエンチャー（種類及び量は表1記載）

溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテル 57部

γ-ブチロラクトン 3部

【0062】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコンウェハー（水の接触角60°）またはBrewer社製の有機反射防止膜用組成物である“DUV-30J-14”を塗布して215℃、60秒の条件でベークすることによって厚さ1,600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39μmとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、表1の「P B」の欄に示す温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、A r Fエキシマステッパ（株）ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、σ = \*

\*0.6】を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて表1の「P E B」の欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度及び解像度を調べて、その結果を表2に示した。なお、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンである。

【0063】接着性：シリコンウェハー上のパターンを光学顕微鏡で観察し、現像はがれの非常に良いもの（高露光量でも微細パターンがはがれにくいもの）を◎、高露光量で微細パターンの現像はがれがあるが、大きなパターンははがれないものを○、大きなパターンも含めレジスト膜が完全にはがれてしまうものを×として判断した。

【0064】実効感度：0.18μmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

T/B：プロファイルの指標として、実効感度における0.18μmラインアンドスペースパターンの上部

（T）と下部（B）の寸法を断面写真より読みとり、その比で表した、T/Bが大きいほどプロファイルが優れることを意味する。

【0065】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	P B	P E B
実施例1	A1	B1 0.2部	C1 0.0075部	130℃	130℃
実施例2	A2	B1 0.2	C1 0.0075	110	115
実施例3	A3	B1 0.2	C1 0.0075	130	130
実施例4	A4	B3 0.1	C1 0.0075	150	130
実施例5	A5	B1 0.2	C1 0.0075	130	130
実施例6	A6	B1 0.2	C1 0.0075	130	130
実施例7	A7	B1 0.2	C1 0.0075	130	130
実施例8	A8	B1 0.2	C1 0.0075	130	130
実施例9	A9	B1 0.2	C1 0.0075	130	130
実施例10	A10	B1 0.2	C1 0.0075	130	130
実施例11	A11	B1 0.2	C1 0.0075	130	130
実施例12	A12	B1 0.2	C1 0.0075	130	120

21		22			
実施例13	A13	B1/0.2	C1/0.0075	120	115
比較例1	AX	B1/0.2	C1/0.0075	130	130
比較例2	AY	B1/0.2	C1/0.0075	140	130
比較例3	AZ	B1/0.2	C1/0.0075	130	130
比較例4	AQ	B3/0.1	C1/0.0075	150	130

【0066】

\* \* 【表2】

例 No.	実効感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)	接着性	T/B
実施例1	41	0.15	◎	1.0
実施例2	34	0.16	◎	0.83
実施例3	39	0.15	◎	0.86
実施例4	45	0.15	◎	0.93
実施例5	65	0.14	◎	0.96
実施例6	27	0.15	◎	0.88
実施例7	27	0.16	◎	0.88
実施例8	23	0.15	◎	0.90
実施例9	29	0.15	◎	0.91
実施例10	26	0.15	◎	0.90
実施例11	44	0.13	◎	0.91
実施例12	31	0.15	◎	0.91
実施例13	37	0.14	◎	0.92
比較例1	32	0.15	◎	0.72
比較例2	33	0.17	○	0.78
比較例3	36	0.18	○	T-top形状のために測定不可
比較例4	53	0.16	◎	0.82

【0067】表から明らかなように、実施例1～13のレジストは、プロファイルが優れるのみならず感度、解像度のバランスに優れ、基板への接着性が著しく優れる。その他塗布表面の親水性（現像液への濡れ性）、耐ドライエッチング性も良好である。

【0068】

※

※【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、解像度、プロファイル、感度、ドライエッチング耐性、接着性等の性能バランスに優れている。したがって、この組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーなどを用いた露光に適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	特許コード (参考)
C08K 5/00		C08K 5/00	
	5/17		5/17
C08L 33/06		C08L 33/06	
	33/14		33/14
	35/00		35/00
	45/00		45/00
H01L 21/027		H01L 21/30	502R

(31)優先権主張番号	特願2001-14261(P2001-14261)	Fターム(参考)	2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AA14
(32)優先日	平成13年1月23日(2001. 1. 23)		AB16 AC04 AC08 AD03 BE00
(33)優先権主張国	日本(JP)		BE10 BG00 CB08 CB10 CB14
(72)発明者	宮 芳子		CB41 CB45 CC20 FA17
	大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住	4J002	BG041 BG051 BG071 BH021
	友化学工業株式会社内		BK001 DE186 EB116 EN067
(72)発明者	高田 佳幸		EN077 EN087 EN097 EN107
	大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住		EN136 EU037 EU047 EU137
	友化学工業株式会社内		EU186 EV216 EV246 EV256
			EV296 EW176 FD206 FD207
			GP03 GQ05
		4J100	AK31Q AK32Q AL08P AL08Q
			AL08R AR11Q BA03Q BA11P
			BA11Q BA16Q BA20Q BC04Q
			BC09Q BC09R BC53P CA05
			FA03 JA38